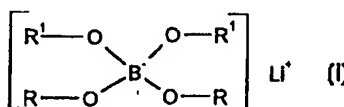



**PCT**  
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
 Internationales Büro  
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :  <b>C07F 5/04, H01M 10/08, C07F 5/02</b></p>	<b>A1</b>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 98/07729</b></p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 26. Februar 1998 (26.02.98)</p>		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> <p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/04068</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 26. Juli 1997 (26.07.97)</p> <p>(30) Prioritätsdaten:            196 33 027.0      16. August 1996 (16.08.96)      DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): MERCK PATENT GMBH [DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, D-64293 Darmstadt (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und            (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BARTHEL, Josef [DE/DE]; Eichendorffstrasse 1, D-93138 Lappersdorf (DE). BÜSTRICH, Ralf [DE/DE]; Scheffelstrasse 7 (RG 6), D-97072 Würzburg (DE). WÜHR, Manfred [DE/DE]; Erikaweg 53b, D-93053 Regensburg (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: MERCK PATENT GMBH; Postfach, D-64271 Darmstadt (DE).</p> </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> <p>(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Veröffentlicht            Mit internationalem Recherchenbericht.</p> </td> </tr> </table>			<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/04068</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 26. Juli 1997 (26.07.97)</p> <p>(30) Prioritätsdaten:            196 33 027.0      16. August 1996 (16.08.96)      DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): MERCK PATENT GMBH [DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, D-64293 Darmstadt (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und            (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BARTHEL, Josef [DE/DE]; Eichendorffstrasse 1, D-93138 Lappersdorf (DE). BÜSTRICH, Ralf [DE/DE]; Scheffelstrasse 7 (RG 6), D-97072 Würzburg (DE). WÜHR, Manfred [DE/DE]; Erikaweg 53b, D-93053 Regensburg (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: MERCK PATENT GMBH; Postfach, D-64271 Darmstadt (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Veröffentlicht            Mit internationalem Recherchenbericht.</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/04068</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 26. Juli 1997 (26.07.97)</p> <p>(30) Prioritätsdaten:            196 33 027.0      16. August 1996 (16.08.96)      DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): MERCK PATENT GMBH [DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, D-64293 Darmstadt (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und            (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BARTHEL, Josef [DE/DE]; Eichendorffstrasse 1, D-93138 Lappersdorf (DE). BÜSTRICH, Ralf [DE/DE]; Scheffelstrasse 7 (RG 6), D-97072 Würzburg (DE). WÜHR, Manfred [DE/DE]; Erikaweg 53b, D-93053 Regensburg (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: MERCK PATENT GMBH; Postfach, D-64271 Darmstadt (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Veröffentlicht            Mit internationalem Recherchenbericht.</p>			
<p>(54) Title: PROCESS FOR PREPARING LITHIUM-BORATE COMPLEXES</p> <p>(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON LITHIUM-BORAT-KOMPLEXEN</p> <div style="text-align: center; margin: 20px 0;">  <p style="margin: 0;">(I)</p> </div> <p>(57) Abstract</p> <p>Lithium complex salts have the general formula (I), in which R and R' are the same or different, are optionally directly interconnected by a simple or double bond, represent alone or together an aromatic ring from the group composed of phenyl, naphthyl, anthracenyl or phenanthrenyl, which can be unsubstituted or substituted one to four times by A or Hal, or represent alone or together a heterocyclic aromatic ring from the pyridyl group which can be unsubstituted or substituted one to three times by A or Hal; Hal stands for F or Cl; and A stands for alkyl with 1 to 6 C atoms optionally halogenated one to four times. Also disclosed is their use as electrolytes in secondary lithium batteries and a process for preparing these compounds.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Die Erfindung betrifft Lithiumkomplexsalze der allgemeinen Formel (I), worin R und R' gleich oder verschieden sind, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind, jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen Rings aus der Gruppe Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch A oder Hal substituiert sein kann, haben oder jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines heterocyclischen aromatischen Rings aus der Gruppe Pyridyl, der unsubstituiert oder ein- bis dreifach durch A oder Hal substituiert sein kann, haben und Hal F oder Cl und A Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, das ein- bis vierfach halogeniert sein kann, bedeuten, deren Verwendung als Elektrolyte in sekundären Lithiumbatterien sowie ein Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen.</p>				

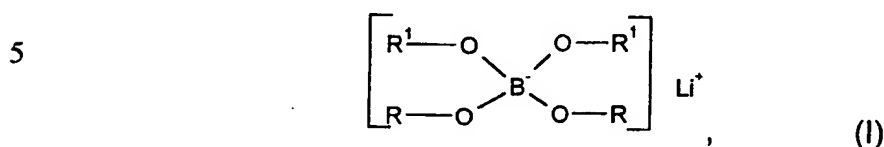
# LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

## Verfahren zur Herstellung von Lithium-Borat-Komplexen

Die Erfindung betrifft Lithiumkomplexsalze der allgemeinen Formel (I)



worin R und R<sup>1</sup> gleich oder verschieden sind,

- 10 gegebenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung  
direkt miteinander verbunden sind,  
jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines  
aromatischen Rings aus der Gruppe Phenyl, Naphthyl,  
Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder  
15 ein- bis vierfach durch A oder Hal substituiert sein kann,  
haben oder  
jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines  
heterocyclischen aromatischen Rings aus der Gruppe  
Pyridyl, der unsubstituiert oder ein- bis dreifach durch A oder  
20 Hal substituiert sein kann,  
haben und  
Hal F oder Cl  
und  
A Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, das ein- bis vierfach halogeniert  
25 sein kann,

bedeuten,

deren Verwendung als Elektrolyte in sekundären Lithiumbatterien  
sowie ein Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen.

30 Wegen des niedrigen Ruhepotentials von Lithium kommen als  
Lösungsmittel nur aprotische Verbindungen in Frage. Protische  
Verbindungen, wie Alkohole, reagieren mit lithiumhaltigen Anoden  
unter Wasserstoffentwicklung, was letztendlich zur Explosion der  
35 Zelle führt.

Als organische Lösungsmittel in sekundären Lithiumbatterien kommen grundsätzlich alle dem Fachmann für diese Anwendung bekannten Lösungsmittel und Lösungsmittelgemische in Frage. Geeignet sind u. a. sowohl Ether als auch Ester, einschließlich der cyclischen organischen Carbonate, wie z. B. Propylencarbonat oder Ethylencarbonat. Es können jedoch nicht nur Flüssigkeiten sondern auch Polymere als Lösungsmittel dienen. Voraussetzung hierfür ist jedoch, daß das verwendete Polymer Lithiumsalze löst und mit diesen ionisch leitende Mischungen bildet. Eines der am häufigsten verwendeten Polymere ist Polyethylenoxid. Zur Erhöhung der Leitfähigkeit können Mischungen aus einem Polymer und einem oder mehreren Lösungsmitteln verwendet werden (Amalgier et. al. In: Proceedings of the Symposium on Primary and Secondary Lithium Batteries, Vol. 91-1, 131-141, (1991); K. M. Abraham and M. Salomon (Hrsg.), The Electrochemical Society, Pennington N. J. ). die Verwendung von Polymerelektrolyten erhöht die Betriebssicherheit der Zelle, weil bei einer mechanischen Beschädigung des Zellcontainers ein Auslaufen des Elektrolyten und somit die Freilegung der Elektrodenoberflächen vermieden wird.

Als Leitsalze für Lithiumzellen werden ausschließlich Salze mit großen negativ geladenen anorganischen oder organischen Gegenionen verwendet. Leitsalze mit kleinen Gegenionen wie z. B. Lithiumchlorid kommen wegen der durch die hohe Gitterenergie bedingten geringen Löslichkeit nicht in Frage.

Lithiumsalze mit fluorierten anorganischen Anionen gehören zu den bisher am häufigsten untersuchten Leitsalzen für sekundäre Lithiumzellen. Lösungen von Lithiumtetrafluoroborat in verschiedenen Ethern zeigen auf inerten Substraten relativ geringe Zyklisierausbeuten. Auf Kohlenstoffanoden wurden mit  $\text{LiBF}_4$ /Polyethylencarbonat-Lösungen ebenfalls schlechte Ausbeuten erzielt (Maki Sato et al. In: Proceedings of the Symposium on Primary and Secondary Lithium Batteries, Vol. 91-3, 407-415, (1991); K. M. Abraham and M. Salomon (Hrsg.), The Electrochemical Society, Pennington N. J.). Lithiumtetrafluoroborat ist daher für die Anwendung in sekundären Lithiumzellen nicht optimal geeignet.

Lithiumhexafluoroantimonat wird bei Potentialen, die größer sind als das Gleichgewichtspotential der Reaktion von elementarem Lithium in  $\text{Li}^+ + \text{e}^-$ , u. a. zu elementarem Antimon reduziert und kann daher folglich nicht als Leitsalz verwendet werden.

5 Lithiumhexafluoroarsenat zeigt in den meisten Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen auf inerten Substraten sehr hohe Zyclisierungsausbeuten. Für die Lösung von  $\text{LiAsF}_6$  in 2-Methyltetrahydrofuran wurden Zyclisierungsausbeuten von über 96 % gefunden (Goldman et al., J. Electrochem. Soc., Vol. 127, 1461-1467  
10 (1980) . Die Giftigkeit und die geringe Umweltverträglichkeit von Lithiumhexafluoroarsenat und seinen Folgeprodukten steht einer großtechnischen Anwendung entgegen (Archuleta, M. M., J. Power Sources 54, 138 (1995).

15 Auch  $\text{LiPF}_6$ -haltige Lösungen auf der Basis von organischen Carbonaten wurden in Zellen mit Lithiumanoden getestet. Ein wesentlicher Nachteil dieser Systeme ist die geringe thermische Stabilität von  $\text{LiPF}_6$ . In Lösung findet eine teilweise Dissoziation in  $\text{LiF}$  und  $\text{PF}_5$  statt, was zu einer durch die Lewisäure  $\text{PF}_5$  initiierte  
20 kationische Polymerisation des Lösungsmittels führen kann (Koch et al. In: Proceedings of the Symposium Lithium Batteries, Vol. 81-4, 165-171, (1981), The Electrochemical Society, Pennington N. J. ; H. V. Venkatesetty (Hrsg.).

25 Zur Vermeidung der Dissoziation von anorganischen fluorierten Gegenionen wurden auch organische Lithiumsalze mit perfluorierten organischen Resten getestet, wie z. B. Lithiumtrifluormethansulfonat, Lithiumbis(trifluormethansulfonyl)imid und  
30 Lithiumtris(trifluormethansulfonyl)methid. Diese Salze werden wegen ihrer hohen thermischen Stabilität vor allem in ionisch leitenden Polymeren eingesetzt. Die beiden letztgenannten Salze weisen eine wesentlich höhere Leitfähigkeit auf als das erstgenannte und sind in hohem Maße oxidationsstabil. Sie wurden mit Erfolg in Zellen mit Kohlenstoffanoden und Nickeloxidkathoden eingesetzt (Dahn et al. J  
35 of Electrochem. Soc., Vol. 138, 2207 - 2211 (1991). Ein gravierender Nachteil ist jedoch der durch das Herstellungsverfahren bedingte

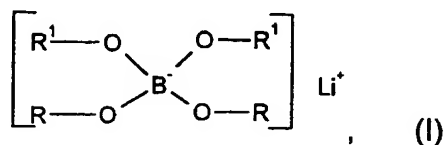
hohe Preis. Wegen des hohen Fluorgehalts dieser Verbindungen sind außerdem exotherme Reaktionen mit Lithium zu befürchten.

Von Horowitz et al. (In: Proceedings of the Symposium Lithium Batteries, Vol. 81-4, 131-143, (1981), The Electrochemical Society, Pennington N. J. ; H. V. Venkatesetty (Hrsg.) wurde auch die Verwendung von Lithiumorganoboraten untersucht. Wegen der geringen anodischen Stabilität, der mit der Bildung von Triorganoboraten verbundenen sicherheitstechnischen Probleme sowie ihres hohen Preises werden Tetraorganoborate nicht in Lithiumzellen verwendet.

Untersucht wurde auch die Verwendung von Lithiumchloroboraten (Johnson, J. W.; Brody, J. F.; J. Electrochem. Soc., Vol. 129, 2213-2219 (1982). Herstellungs- und Reinigungsverfahren dieser Verbindungen sind jedoch sehr aufwendig und Lösungen dieser Salze neigen zur Phasentrennung. Wegen des hohen Chloranteils sind sie nicht stabil.

Aufgabe der Erfindung war es daher umweltverträgliche, stabile, und preiswert herstellbare Lithiumkomplexsalze mit verbesserten Eigenschaften zur Verfügung zu stellen, die in geeigneten Lösungsmitteln als Elektrolyte für die Herstellung von sekundären Lithiumbatterien geeignet sind. Aufgabe der Erfindung ist es weiterhin ein Verfahren zu deren Herstellung dieser Lithiumkomplexsalze zur Verfügung zu stellen.

Durch Versuche wurde gefunden, daß die erfindungsgemäße Aufgabe gelöst werden kann durch Lithiumkomplexsalze der allgemeinen Formel (I)



worin R und R<sup>1</sup> gleich oder verschieden sind, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind,

jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen Rings aus der Gruppe Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch A oder Hal substituiert sein kann, haben oder

jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines heterocyclischen aromatischen Rings aus der Gruppe Pyridyl, der unsubstituiert oder ein- bis dreifach durch A oder Hal substituiert sein kann, haben und

Hal F oder Cl  
und

A Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, das ein- bis vierfach halogeniert sein kann,

bedeuten,

und zwar insbesondere durch solche Lithiumkomplexsalze, in denen R und R<sup>1</sup> gleich oder verschieden, gegebenenfalls durch Einfach- oder Doppelbindung miteinander Verbunden sind und jeweils die Bedeutung Phenyl oder Pyridyl haben. Ganz besonders geeignet sind die der allgemeinen Formel (I) entsprechenden Lithiumkomplexsalze Lithium-bis[2,2'-biphenyldiolato(2-)-O,O']borat(1-), Lithium-bis[1,2-benzendioloato(2-)-O,O']borat(-1) und Lithium-bis[tetrafluor-1,2-benzenedioloato(2-)-O,O']borat Lithium-bis[2,3-naphthalindioloato(2-)-O,O']borat(1-).

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen sowie ein neues Verfahren zur Herstellung von ein- bis vierfach fluorierten, an benachbarten C-Atomen hydroxylierten Aromaten, insbesondere von Tetrafluorcatechol, die als Zwischenprodukte zur Herstellung der erfindungsgemäßen Lithiumboratkomplexe benötigt werden.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren können überraschenderweise auch solche Liganden an das Zentralatom Bor koordiniert werden, die sich nicht in Wasser lösen, wie z. B.

Pyridindiol, Dihydroxybiphenyl oder andere, vorzugsweise hydroxylierte aromatische Verbindungen.

5 Aufgrund der erfindungsgemäßen Reaktionsbedingungen kann sich die Gegenwart von Wasser, das in wäßrigen Medien als Ligand an das Zentralatom unter Bildung von  $B(OH)_4^-$  gebunden werden kann, sowohl während der Komplexbildungsreaktion als auch während der Isolierung der hergestellten Produkte, die unter anderem durch das Einengen der Lösung erfolgt, störend auswirken, indem B-O-B-verbrückte Nebenprodukte gebildet werden.

10 Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird die Lage des Gleichgewichts der Komplexbildungsreaktion derart beeinflusst, daß die Reaktionslösung schonend eingedampft werden kann und Produktausbeuten von 100 % erhalten werden.

15 Besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Möglichkeit unter milden Bedingungen ohne Einsatz von aggressiven Reagenzien, wie  $BCl_3$ ,  $BF_3$  oder  $LiBH_4$ , wodurch während der Komplexbildungsreaktion  $HCl$ ,  $HF$  oder auch  $H_2$  gebildet werden, arbeiten zu können. Weiterhin ergibt sich durch das erfindungsgemäße Verfahren eine elegante Möglichkeit, in Methanol gelöstes  $LiB(OCH_3)_4$  in eine polymere Matrix, wie z. B. hydroxyliertes PEO, einzubringen und einen polymeren Elektrolyten herzustellen, bei dem das Anion an das Polymergerüst fixiert ist.

25 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Komplexsalze wird ein Lithiumtetraalkoholatoborat in einem aprotischen Lösungsmittel vorgelegt. Diese Lösung wird gegebenenfalls etwas erwärmt, so daß das Borat in Lösung geht.

30 Für die Reaktion geeignete Lithiumtetraalkoholatoborate sind die Derivate des Methanol, Ethanol, Propanol aber auch anderer kurzkettiger Alkohole. Besonders bevorzugt wird jedoch mit den Derivaten des Methanol oder Ethanol gearbeitet, da diese Alkohole sich aufgrund ihres niedrigen Siedepunkts nach erfolgter  
35 Komplexbildung bei relativ niedrigen Temperaturen aus dem Reaktionsgemisch entfernen lassen.

5 Zur Komplexbildung wird eine geeignete Hydroxylverbindung oder ein Gemisch von verschiedenen geeigneten Hydroxylverbindungen im Verhältnis 1:1 in dem gleichen aprotischen Lösungsmittel wie vorher das Lithiumtetraalkoholatoborat gelöst und in äquimolarer Menge zu der vorgelegten Lösung langsam bei einer Temperatur zwischen 10 und 60 °C, bevorzugt bei Raumtemperatur bis etwa 55 °C, falls notwendig unter Schutzgasatmosphäre, zugetropft. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die Reaktionslösung gegebenenfalls bei einer Temperatur zwischen 60 bis 90 °C für einige 10 Zeit nachgerührt. Das Nachrühren kann sich bei sehr schnell verlaufenden Komplexbildungsreaktionen erübrigen.

15 Als aprotisches Lösungsmittel kann ein Lösungsmittel aus der Gruppe Acetonitril, Aceton, Nitromethan, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid verwendet werden. Vorzugsweise wird Acetonitril eingesetzt.

20 Unter Anlegen eines leichten Vakuums und evtl. durch leichtes Erwärmen auf etwa 50 bis 60 °C wird der während der Reaktion gebildete Alkohol, falls dieser bei der nachfolgenden Isolierung des hergestellten Komplexsalzes stört, abgetrennt. Je nach Löslichkeit des hergestellten Lithiumkomplexsalzes im verwendeten aprotischen Lösungsmittel wird die Reaktionslösung eingeengt, bzw das Lösungsmittel vollständig abdestilliert und sofern nicht spontan eine 25 Auskristallisation erfolgt, für mehrere Stunden auf eine Temperatur von 0 bis 10 °C abgekühlt. Das kristalline Produkt wird in üblicher Weise abgetrennt und durch langsames Erwärmen getrocknet.

30 Zur Komplexbildung in Frage kommen insbesondere in benachbarten Positionen hydroxylierte Aromaten, wie Brenzcatechin 1,2- oder 2,3-Dihydroxynaphthalin, aber auch entsprechend hydroxyliertes Anthracen oder Phenanthren. Geeignet sind aber auch durch Bindung miteinander verbundene Aromaten, die in direkter Nachbarschaft zur Bindung jeweils eine Hydroxylgruppe besitzen, wie z. B. 2,2'-Dihydroxybiphenyl. Weiterhin eignen sich zur Komplexbildung 35 entsprechende Heterocyclen, wie z. B. 2,3-Pyridindiol, 3,4-Pyridindiol oder entsprechend hydroxyliertes Bipyridyl. Weitere zur

Komplexbildung geeignete Aromaten sind auch in Nachbarstellung hydroxylierte Diazine wie z. B. 1,3-Diazin-5,6-diol, 1,2-Pyrazin-3,4-diol, 1,2-Pyrazin-4,5-diol und 1,4-Pyrazin-2,3-diol, oder die entsprechenden Diole des Pyrrols. Entsprechende zur  
5 Komplexbildung geeignete Liganden können sowohl am Heteroatom als auch an nicht hydroxylierten Kohlenstoffatomen des aromatischen Rings durch Halogenatome oder Alkylreste mit 1-6 C-Atomen, die halogeniert sein können, ein- oder mehrfach substituiert sein. Zu diesen Liganden zählt beispielsweise 1-Trifluormethyl-2,3-pyrroldiol. Jedoch nicht nur die heterocyclischen sondern auch die  
10 übrigen in Frage kommenden Aromaten können ein- oder mehrfach, d. h. bis zu vierfach, halogeniert sein, und zwar insbesondere fluoriert oder chloriert. Aber auch ein- oder mehrfach alkylierte, hydroxylierte Aromaten, insbesondere entsprechendes durch Methyl, Ethyl-, n-  
15 oder i-Propyl, n-, sek.- oder tert.-Butyl substituiertes Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, können vorteilhaft zur Komplexbildung eingesetzt werden.

Unter den zur Komplexbildung geeigneten Hydroxylverbindungen  
20 befinden sich auch solche, die kommerziell nicht erhältlich sind. Ein solches ist z. B. Tetrafluorcatechol. Nach aus der Literatur bekannten Verfahren läßt es sich nur in geringen Ausbeuten herstellen. Versuche haben nun gezeigt, daß sich diese Dihydroxyverbindung in hohen Ausbeuten herstellen läßt, indem man Pentafluorphenol mit  
25 Kaliumcarbonat zum entsprechenden Kaliumpentafluorphenolat umsetzt und dieses anschließend in DMSO mit 2-Bromethanol zum Monoether und dann mit Kaliumcarbonat in DMF zum cyclischen Diether umsetzt, aus dem dann durch Etherspaltung in Benzol Gegenwart von Aluminiumchlorid das gewünschte Tetrafluorcatechol  
30 erhalten wird. Der cyclische Diether kann jedoch auch in einem Reaktionsschritt durch Umsetzung mit Ethylenoxid in DMSO bei erhöhter Temperatur unter Schutzgasatmosphäre erhalten werden. Je nach Reaktionsführung werden nach dieser Methode Ausbeuten von 80 bis 95 % erhalten. Dieses Verfahren kann auch angewendet  
35 werden, um ein-, zwei- oder dreifach fluorierte Dihydroxyaromaten herzustellen.

5 In Cyclisierungsversuchen haben erfindungsgemäße Li-Boratkomplexe dieser fluorierten Dihydroxyverbindung besonders gute Ergebnisse gezeigt und sich als besonders stabil erwiesen. In Kombination mit anderen Salzen weisen diese Komplexe einen synergistischen Stabilisierungseffekt gegenüber einer Oxidation auf. Dieser Effekt scheint abhängig von der Zahl der pro Ligand gebundenen Fluoratomen zu sein, da elektrochemische Messungen eine Stabilisierung um 0,1V/Fluoratom/Ligand gezeigt haben.

10 Dies bedeutet, daß diese erfindungsgemäßen fluorierten Boratkomplexsalze sich besonders gut, aber auch die übrigen erfindungsgemäßen Li-Boratkomplexe zur Verwendung in elektrochemischen Zellen eignen und zwar nicht nur in primären und sekundären Batterien, sondern auch in Doppelschicht- oder  
15 Superkondensatoren sowie zur Herstellung von Displays oder elektrisch schaltbaren Fenstern.

Die erfindungsgemäßen Komplexsalze können allein oder im Gemisch verwendet werden. Sie sind aber auch im Gemisch mit anderen dem Fachmann für diese Verwendungen bekannten  
20 Leitsalze einsetzbar. Auch können die erfindungsgemäßen Li-Salze im Gemisch mit entsprechenden Ammoniumboratkomplexen oder anderen Alkali- bzw. Erdalkaliboratkomplexen verwendet werden.

25 Durch Versuche wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen Komplexsalze, insbesondere Lithium-bis[2,2'-biphenyldiolato]-borat(1-) in Verbindung mit hochoxidierenden Kathodenmaterialien eingesetzt werden können. Auch können diese Verbindungen im Gemisch mit anderen Lithiumverbindungen verwendet werden, um einen Überlastschutz zu gewährleisten. Bei der Herstellung von  
30 Elektrolytgemischen ist es vorteilhaft, zur Stabilisierung ein Lithiumalkoholat zuzusetzen, wenn Lithium-bis[perfluor-1,2-benzendiolo(2)-O,O']-borat(1-) gemeinsam im Gemisch mit Lithium-bis[2,2'-biphenyldiolato]-borat(1-) oder mit anderen erfindungsgemäßen Lithiumboratkomplexen verwendet wird. Stabile  
35 Gemische von Lithium-bis[perfluor-1,2-benzendiolo(2)-O,O']-borat(1-) mit anderen erfindungsgemäßen Komplexsalzen werden

erhalten, wenn solche Komplexe zugesetzt werden, die am aromatischen Ring Substituenten mit elektronenschiebenden Eigenschaften, also Substituenten mit einem +I-Effekt, besitzen. Substituenten mit +I-Effekt sind beispielsweise Alkylgruppen, wie

5 Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, n-Butyl, sek.- und tert.-Butyl.

Insbesondere durch elektrochemische Versuche die mit 0,5 molaren Lösung von Lithium-bis[2,2'-biphenyldiolato]-borat(1-) in einem Lösungsmittelgemisch, bestehend aus einem Propylencarbonat/

10 Dimethylethylenglykol 4:1 (an Edelstahl, 0.5 cm<sup>2</sup>, v=20mV/s) durchgeführt wurden, zeigten, daß die Oxidation des Anions erst bei einer Spannung über 4 V beginnt, wobei aber nur sehr geringe Ströme fließen. Nach dem zweiten Entladungscyclus ist jedoch keine Oxidation über 4 V mehr zu messen. Vom ersten bis zum vierten

15 Cyclus steigt der Deckschichtwiderstand bei der Lithiumabscheidung an und die Ausbeuten der Cyclisierung sind etwa konstant bei 48 m/C 65 m/C (74%) und mit anderen Salzen in PC/DME vergleichbar. Erhöht man nun das Umkehrpotential von 4,5 auf 5 V und 6 V, so steigt der Deckschichtwiderstand weiter an und die Ausbeuten der

20 Lithiumabscheidung sinken. Besonders herauszuheben ist die hohe anodische Oxidationsstabilität der gebildeten Deckschicht. Selbst bei einem Umkehrpotential von 8 V kann kein oxidativer Strom beobachtet werden, obwohl die Lösungsmittel ab ca. 5 V (PC) instabil sind und beginnen, sich zu zersetzen beginnen.

25 Durch Versuche mit Elektrolytlösungen, denen zusätzlich zum Lithium-bis[2,2'-biphenyldiolato]-borat(1-) Lithiumphenolat zugesetzt worden war, wurden zwar im ersten Cyclus geringe anodische Ströme nachgewiesen, jedoch trat keine Verfärbung des Elektrolyten auf, so daß eine sonst auftretende Oxidation durch die Zugabe von

30 Lithiumphenolat vermieden werden konnte. Und zwar wurden diese Versuche ausgehend von einem Ruhepotential von ca. 3000 mV mit einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 20 mV/s auf 4500 mV, dann auf -500 mV und schließlich zurück zum Ruhepotential gefahren. Das gleiche positive Ergebnis wurde erhalten bei

35 Versuchen, in denen das anodische Umkehrpotential auf 6000 mV erhöht wurde. Auch Elektrolytlösungen in denen Bis[1,2-

benzendiolato]-boratanionen und das Lösungsmittel Dimethylethylenglykol enthalten sind werden durch Li-phenolat bei Potentialen weit über 4000 mV vor einer Oxidation geschützt.

- 5 Die gleichen positiven Eigenschaften wie Li-phenolat weist Dillithium-2,2'-biphenyldiolat auf. Schon geringe Mengen als Zusatz reichen zur Stabilisierung des Elektrolyten aus.

10

15

20

25

30

35

## Beispiele

### Beispiel 1

#### 5 Lithium-bis[2,2'-biphenyldiolato(2-)-O,O'-borat(1-)]

6,6 g (47 mmol) Lithiumtetramethanolatoborat werden in 80 ml Acetonitril bei 55 °C vorgelegt. Dazu werden 17,5 g (94 mmol) 2,2'-Dihydroxybiphenyl (Reinheit > 99 %) , gelöst in 100 ml Acetonitril, zugetropft. Nach Zugabe von 30 ml Biphenyllösung hat sich alles  
10 Lithiumtetramethanolatoborat gelöst. Nach Zugabe von weiteren 20 ml fällt schnell viel farbloses Produkt aus. Es werden die restlichen 50 ml Lösung zugegeben, ohne daß der Niederschlag in Lösung geht. Das entstehende Methanol wird durch leichtes Evakuieren bei 55 °C innerhalb von 2 Stunden aus dem Gemisch entfernt. Nun wird auf  
15 Raumtemperatur abgekühlt, unter Schutzgas abfiltriert und mit Acetonitril gewaschen. Das filtrierte, farblose Produkt wird unter langsamem Erwärmen auf eine Temperatur von 180 °C getrocknet.

20 Ausbeute: 3,2 g Lithium-bis[2,2'-biphenyldiolato(2-)-O,O'-borat(1-)] (17,7 % der Theorie)

$^1\text{H}$ -NMR (250 MHz, DMSO- $d_6$ ) [ $\delta$ /ppm]:

7.35 (dd<sup>3</sup>  $J_{\text{H4/H3}}=7.5\text{Hz}$ ,  $^4J_{\text{H4/H2}}=1.5\text{ Hz}$ , H4)  
7.25 (td<sup>3</sup>  $J_{\text{H2/H1}}=7.5\text{Hz}$ ,  $^4J_{\text{H2/H4}}=1.5\text{ Hz}$ , H2)  
25 6.99(td<sup>3</sup>  $J_{\text{H3/H1}}=7.4\text{Hz}$ ,  $^4J_{\text{H3/H1}}=0.9\text{ Hz}$ , H3)  
6.91(dd<sup>3</sup>  $J_{\text{H1/H3}}=7.5\text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{H1/H3}}=0.9\text{ Hz}$ , H4)

$^{11}\text{B}$ -NMR: (128,38 MHz, 0.3 M DMSO- $d_6$ , Et<sub>2</sub>O<sup>+</sup>BF<sub>3</sub> ext.)

30 8.8 ppm (s)

Potentiometrische Titration:

Die Titration wird mit verdünnter HCl durchgeführt.

35 Der theoretische Borgehalt beträgt 2,80 %, der tatsächliche Borgehalt beträgt 2.791 %.

Die Reinheit der Substanz beträgt 99.9 %.

MS (NI-LISIMS; CH<sub>3</sub>CN):  
379.0 (100%, M<sup>-</sup>Li<sup>+</sup>).

Löslichkeit:

5 Die Substanz ist bis ca. 0.5 molal in EC/DME löslich, ebenso in PC.  
In reinen PC-Lösungen fällt jedoch nach kurzer Zeit ein Solvat aus.

Beispiel 2

Lithium-bis[1,2-benzendiolato(2-)-O,O']borat(-1)

10 6.19 g (43,6 mmol) Lithiumtetramethanolatoborat werden in 100 ml  
Acetonitril bei 35 °C vorgelegt. Dazu werden 9.61 g 887.3 mmol)  
Brenzcatechin gegeben. Es entsteht sofort eine gelbe Lösung. Es  
wird für eine Stunde auf 80 °C erhitzt und dann im Vakuum auf 40 ml  
15 Gesamtvolumen eingeeengt. Die Lösung färbt sich braun. Beim  
Abkühlen der Lösung fallen ab 50 °C farblose rechteckige Plättchen  
aus. Zur vollständigen Auskristallisation des Produkts wird die  
Lösung für die Dauer von 12 Stunden bei einer Temperatur von 5 °C  
gehalten. Die überstehende Lösung wird anschließend abdekantiert  
20 und die erhaltenen Kristalle im Vakuum bei 140 °C bis zur  
Gewichtskonstanz getrocknet. Es wird ein graues Pulver erhalten.

Ausbeute: 537 g Lithium-bis[1,2-benzendiolato(2-)-O,O']-borat(-1) (23  
mmol, 52.7 % der Theorie)

25 Zersetzungspunkt: 270 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) [δ/ppm]:

6.48 ppm (s)

30 <sup>13</sup>C-NMR (62.9 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):

151.6 ppm (s, C1, C2)

117.3 ppm (s C4, C5)

107.6 ppm (s, C3, C6)

35

## Beispiel 3

Lithiumphenolat

5 Im geschlossenen Abzug mit Eingriffhandschuhen werden 2,26 g  
(326 mmol) Lithium geschnitten. Unter Schutzgasatmosphäre (Ar 6.0)  
werden 150 ml Tetrahydrofuran zugegeben. Anschließend werden  
unter Rühren mit einem Magnetrührer innerhalb von 3 Stunden bei 40  
°C 27.72g (294.6 mmol) Phenol p.a., gelöst in 75 ml  
10 Tetrahydrofuran, zugetropft. Es fällt ein farbloser Niederschlag aus.  
Es wird bei Raumtemperatur für 14 Stunden nachgerührt, wobei der  
Niederschlag wieder in Lösung geht. Geringe Mengen nicht  
umgesetztes Lithium werden im geschlossenen Abzug abfiltriert. Das  
Lösungsmittel wird abgedampft und das zurückbleibende Produkt im  
15 Ölpumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.  
Es wird ein Produkt mit 99.9 %-iger Reinheit erhalten.

## Beispiel 4

Dilithium-2,2'-biphenyldiolat

20 Zu 1,67 g (0.241 mol) Lithium werden 100 ml Methanol zugetropft und  
langsam erwärmt. Bei einer Temperatur von 50 °C entsteht eine  
farblose Lösung. Anschließend wird unter Rühren eine Lösung,  
bestehend aus 100 ml Methanol und 22,4 g (0,120 mol) 2,2'-  
25 Dihydroxybiphenyl, zugetropft. Von der so erhaltenen  
Reaktionslösung wird das Lösungsmittel abdestilliert und das  
erhaltene farblose Produkt im Vakuum langsam bis auf eine  
Temperatur von maximal 100 °C erwärmt und getrocknet.

Ausbeute: 100 % der Theorie,  
30 Reinheit: 99,6 % (ermittelt durch Titration)

## Beispiel 5

Lithium bis[tetrafluoro-1,2-phenyldiolato(2-)-O,O']borat

## a) Kaliumpentafluorphenolat

94,1 g Pentafluorphenol, gelöst in Wasser, werden langsam unter Rühren zu 48,4 g festem Kaliumcarbonat gegeben, wobei eine starke Gasentwicklung (CO<sub>2</sub>) stattfindet. Es werden Kristalle ausgeschieden, die erst nach der Zugabe von weiteren 200 ml Wasser und Erhöhung der Temperatur auf 95 °C und in Lösung gehen. Diese Lösung wird auf 20 °C abgekühlt. Nach 12 Stunden werden die gebildeten Kristalle abgetrennt und dreimal mit 40 ml auf 0 °C abgekühltes Wasser gewaschen. Das erhaltene kristalline Produkt wird getrocknet, indem die Temperatur langsam auf 150 °C erhöht wird.

Ausbeute: 93,7 % der Theorie

Zersetzungspunkt: 240 °C

## b) Lithiumtetramethanolatoborat

9,92 g Lithium werden unter Argonatmosphäre in einem geschlossenen Abzug mit Eingriffhandschuhen in eine Pyrexflasche gegeben. Unter Kühlung mit einem Eis-Methanolgemisch werden langsam unter Rühren 250 ml Methanol zu dem Lithium gegeben. Es findet eine stark exotherme Reaktion statt. Anschließend werden schrittweise weitere 320 ml Methanol hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf eine Temperatur von 60 °C erwärmt, wobei sich eine homogene Lösung bildet, zu der langsam 148,6 g Borsäuretrimethylester zugetropft werden. Es bildet sich ein weißes kristallines Produkt. Nach 24 stündigem Stehen bei Raumtemperatur wird das Produkt abfiltriert und bei reduziertem Druck getrocknet.

Ausbeute: 93,7 % der Theorie

Zersetzungstemperatur: 50 °C

Lithium-bis[tetrafluor-1,2-benzenediolato(2-)-O,O']borat  
Lithium-bis[2,3-naphthalindiolato(2-)-O,O']borat(1-)  
als Lithiumkomplexsalze der allgemeinen Formel (I) gemäß  
Anspruch 1.

- 5
4. Verfahren zur Herstellung von Lithiumkomplexsalzen der  
allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch  
gekennzeichnet, daß
- 10
- a) Lithiumtetraalkoholatoborat in einem aprotischen  
Lösungsmittel aufgenommen wird,
- b) äquimolare Mengen einer Hydroxylverbindung oder eines 1:1-  
Gemischs von zwei verschiedenen Hydroxylverbindungen,  
gelöst in einem aprotischen Lösungsmittel bei einer  
Temperatur von 10 bis 60 °C unter Rühren, gegebenenfalls  
15. unter Schutzgasatmosphäre, zugetropft werden und, falls  
notwendig, das Reaktionsgemisch bei einer Temperatur von 60  
bis 90 °C nachgerührt wird,
- c) evtl. der während der Reaktion gebildete Alkohol unter Anlegen  
eines leichten Vakuums bei leicht erhöhter Temperatur  
20 langsam abdestilliert wird,
- d) das gebildete Produkt, gegebenenfalls nach dem Einengen der  
Reaktionslösung, im Vakuum bei einer Temperatur von 0 bis  
10 °C auskristallisiert und, falls notwendig, unter  
Schutzgasatmosphäre abgetrennt wird, und  
25 e) das abgetrennte Produkt durch langsames Erwärmen  
getrocknet wird.
5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet daß  
Tetrafluorcatechol, hergestellt durch
- 30 a) Umsetzung von Pentafluorphenol mit Kaliumcarbonat in  
wäßriger Lösung zum Kaliumpentafluorphenolat ,  
b) Veretherung mit Ethylenoxid in DMSO als Lösungsmittel unter  
Schutzgasatmosphäre zum cyclischen Diether 5,6,7,8-  
Tetrafluor-(1,4)-benzodioxan  
35 oder  
Veretherung mit 2-Bromethanol und anschließender

Cyclisierung zum Diether in Gegenwart von Kaliumcarbonat in DMF als Lösungsmittel,

c) Etherspaltung in Gegenwart von Aluminiumchlorid mit Benzol als Lösungsmittel unter Schutzgasatmosphäre,  
als Hydroxylverbindung zur Komplexbildung verwendet wird.

- 5  
10  
15  
20  
25  
30  
35
6. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet daß Mono-, Di- oder Tricatechol, hergestellt wie Tetrafluorcatechol gemäß Anspruch 5, als Hydroxylverbindung zur Komplexbildung verwendet wird.
7. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Lithiumtetraalkoholatoborat Lithiumtetramethanolatoborat, Lithiumtetraethanolatoborat oder Lithiumtetrapropanolatoborat verwendet wird.
8. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß ein aprotisches Lösungsmittel aus der Gruppe Acetonitril, Aceton, Nitromethan, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid verwendet wird.
9. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß äquimolare Mengen Hydroxylverbindung bei Raumtemperatur zugegeben werden.
10. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der gebildete Alkohol unter Einwirkung eines leichten Vakuums bei einer Temperatur von 50 bis 60 °C abdestilliert wird.
11. Verwendung von Lithiumkomplexsalzen der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1 als Leitsalz in Elektrolyten für elektrochemische Zellen.
12. Verwendung von Lithiumkomplexsalzen der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1 als Leitsalz in Elektrolyten für Batterien.
13. Verwendung von Lithiumkomplexsalzen der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1 als Leitsalz in Elektrolyten in sekundären Lithiumbatterien.

## c) 5,6,7,8-Tetrafluoro-(1,4)-benzodioxan

40,2 g Kaliumpentafluorphenolat werden gelöst in 150 ml getrocknetem DMSO, das vorher mit hochreinem Argon behandelt worden ist. 100 ml getrocknetes und mit Argon behandeltes DMSO werden auf eine Temperatur von 175 °C erwärmt. Hierzu werden innerhalb von 30 Minuten 75 ml der Kaliumpentafluorphenolatlösung getropft. Gleichzeitig leitet man 3,1 g gasförmiges Ethylenoxid ein. Nach 45 Minuten bei 175 °C verfärbt sich die Lösung braun und KF-Salz kristallisiert aus. Weitere Phenolat-Lösung (25 ml) wird innerhalb von 20 Minuten langsam zugegeben und 3,1 g gasförmiges Ethylenoxid eingeleitet. Während der folgenden 45 Minuten werden die restlichen 50 ml Phenolat-Lösung zugetropft und weitere 3,9 g gasförmiges Ethylenoxid eingeleitet. Zum Schluß wird innerhalb von 60 Minuten weiteres Ethylenoxid (1,9 g) eingeleitet. Die Lösung wird anschließend noch für 2 Stunden bei einer Temperatur von 175 °C gerührt. Es bildet sich ein farbloser Niederschlag. Das Rohprodukt wird bei reduziertem Druck (1 bis 2 Torr) und bei einer Temperatur zwischen 60 und 70 °C sublimiert.

Ausbeute: 95 % der Theorie  
Schmelzpunkt: 78 °C

## d) 3,4,5,6,-Tetrafluorcatechol

Die Etherspaltung wird durchgeführt, indem 41,6 g gemahlene und getrocknete Aluminiumchlorid und 10,7 g 5,6,7,8-Tetrafluor-(1,4)-benzodioxan unter Argonatmosphäre in einen mit Rückflußkühler ausgerüsteten Glaskolben gegeben werden und in 350 ml Toluol gelöst werden. Die Lösung wird unter Rühren für zwei Stunden auf eine Temperatur von 80 bis 110 °C erwärmt und anschließend für sechs Stunden auf Rückflußtemperatur von 110 bis 118 °C erwärmt. Die Reaktionslösung nimmt dabei eine schwarze Farbe an. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionslösung auf 400 g Eis gegeben. Die wäßrige Phase wird zurückbehalten zur Extraktion. Von der organischen Phase wird Toluol abdestilliert und die zurückbleibenden Kristalle werden mit heißem Wasser extrahiert. Beide wäßrigen Phasen, aus der Eisbehandlung und Extraktion mit

Wasser, werden vereinigt und dreimal mit 150 ml Diethylether extrahiert. Der Ether wird abdestilliert. Es bleibt ein grüner öliges Rückstand zurück, woraus bei 50 °C eine farblose Flüssigkeit erhalten wird, die bei 60 bis 80 °C bei reduziertem Druck (14 - 16 Torr) verdampft. Bei dieser Temperatur wird das gereinigte Tetrafluorcatechol durch Sublimation erhalten.

Ausbeute: 63,5 % der Theorie

FP: 68 °C

e) Lithium bis[tetrafluor-1,2-benzenediolato(2-)-O,O']borat

5,24 g Lithiumtetramethanolatoborat und 13,5 g Tetrafluorcatechol werden in 11 g Acetonitril unter Argonatmosphäre gelöst. Die Lösung wird auf 50 °C erwärmt und 10 g Acetonitril abdestilliert. Zurück bleibt eine lila gefärbte viskose Lösung. Nach drei Tagen bei 5 °C haben sich farblose Kristalle gebildet. Die Ausbeute läßt sich steigern, indem die Lösung langsam bei reduziertem Druck auf 95 °C erwärmt wird. Zurück bleiben 15,6 g festes braunes Rohprodukt, das aus einem Gemisch bestehend aus 20 ml Benzol und 5 ml Acetonitril umkristallisiert wird. Es werden farblose Kristalle erhalten, die abfiltriert und mit Benzol gewaschen werden.

Ausbeute: 30,8 % der Theorie

Zersetzungspunkt: 270 °C

Beispiel 6

Lithium bis[2,3-naphthalindiolato(2-)-O,O']borat(1-)

90,0 g 2,3-Dihydroxynaphthalin, 17,4 g Borsäure, 11,8 g Lithiumhydroxidmonohydrat und 100 ml Wasser werden in einen Glaskolben gegeben. Unter Argonatmosphäre wird das Gemisch auf 55 °C erwärmt. Durch Zusatz von 300 ml Aceton wird eine klare Lösung erhalten. Durch Kühlung auf 5 °C kristallisiert das Produkt farblos aus. Die abgetrennten Kristalle werden durch langsame Erwärmung von 10 °C auf 170 °C unter reduziertem Druck getrocknet. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus 200 und 160 ml

Aceton wird das Produkt gereinigt. Anschließend wird das Produkt langsam auf 170 °C erwärmt und bei dieser Temperatur gehalten.

Ausbeute: 28,6 % der Theorie

5 Zersetzungspunkt: 280 °C

10

15

20

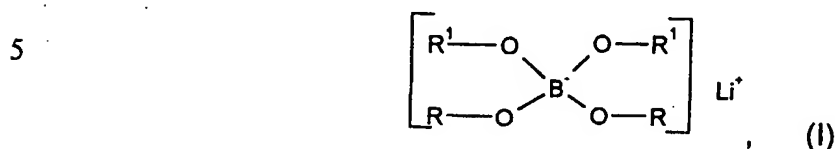
25

30

35

# PATENTANSPRÜCHE

## 1. Lithiumkomplexsalze der allgemeinen Formel (I)



worin R und R<sup>1</sup> gleich oder verschieden sind,  
 gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung  
 10 direkt miteinander verbunden sind,  
 jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines  
 aromatischen Rings aus der Gruppe Phenyl, Naphthyl,  
 Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein-  
 bis vierfach durch A oder Hal substituiert sein kann,  
 15 haben oder  
 jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines  
 heterocyclischen aromatischen Rings aus der Gruppe  
 Pyridyl, der unsubstituiert oder ein- bis dreifach durch A oder  
 Hal substituiert sein kann,  
 20 haben und  
 Hal F oder Cl  
 und  
 A Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, das ein- bis vierfach halogeniert  
 sein kann,  
 25 bedeuten.

## 2. Lithiumkomplexsalze der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1,

worin R und R<sup>1</sup> gleich oder verschieden sind,  
 30 gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung  
 direkt miteinander verbunden sind,  
 jeweils die Bedeutung Phenyl, Naphthyl, Pyridyl, Pyrrol,  
 1,2-Diazin, 1,3-Diazin oder 1,4-Diazin haben.

## 3. Lithium-bis[2,2'-biphenyldiolato(2-)-O,O']-borat(1-), 35 Lithium-bis[1,2-benzendioloato(2-)-O,O']borat(-1)

14. Verwendung von Lithiumkomplexsalzen der allgemeinen Formel  
(I) gemäß Anspruch 1 in Kombination mit anderen Lithiumsalzen  
und/oder Boratkomplexen in Elektrolyten von sekundären  
Lithiumbatterien.

5

15. Verwendung von Lithiumkomplexsalzen der allgemeinen Formel  
(I) gemäß Anspruch 1 in Kombination mit anderen Lithiumsalzen  
aus der Gruppe Lithiumphenolat und Dilithium-2,2'-biphenyldiolat  
in Elektrolyten von sekundären Lithiumbatterien.

10

16. Verwendung von Lithiumkomplexsalzen der allgemeinen Formel  
(I) gemäß Anspruch 1 in Doppelschicht- und  
Superkondensatoren.

15

17. Verwendung von Lithiumkomplexsalzen der allgemeinen Formel  
(I) gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von schaltbaren Fenstern  
oder von Displays.

20

25

30

35

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 97/04068

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C07F5/04 H01M10/08 C07F5/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07F H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 94 27335 A (WÜHR, MANFRED) 24 November 1994 see the whole document ---	1-17
X	BARTHEL J ET AL: "A new class of electrochemically and thermally stable lithium salts for lithium battery electrolytes. I. Synthesis and properties of lithium bis[1,2-benzenediolato(2-)-0,0']borate" J. ELECTROCHEM. SOC. (JESOA,00134651);95; VOL.142 (8); PP.2527-31, UNIVERSITAET REGENSBURG;INSTITUT THEORETISCHE PHYSIKALISCHE CHEMIE; REGENSBURG; D-93040; GERMANY (DE), XP002045783 see the whole document --- -/--	1-17

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 November 1997

Date of mailing of the international search report

14. 11. 97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Beslier, L

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat Application No

PCT/EP 97/04068

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 119, no. 4, 26 July 1993 Columbus, Ohio, US; abstract no. 038393, HOTTA K ET AL: "Characteristics of the bulk made from silver-coated powders of bismuth system" XP002045786 see abstract & FUNTAI OYOBI FUNMATSU YAKIN (FOFUA2,05328799);93; VOL.40 (2); PP.208-11, NIPPON INST. TECHNOL.;SAITAMA; 345; JAPAN (JP), ---	1-10
A	EP 0 631 340 A (HITACHI MAXELL LTD.) 28 December 1994 see the whole document ---	1-10
P,X	BARTHEL J ET AL: "A new class of electrochemically and thermally stable lithium salts for lithium battery electrolytes. III. Synthesis and properties of some lithium organo borates" J. ELECTROCHEM. SOC. (JESOAN,00134651);96; VOL.143 (11); PP.3572-3575, UNIV. REGENSBURG;INST. THEOR. PHYS. CHEM.; REGENSBURG; D-93040; GERMANY (DE), XP002045784 see the whole document ---	1-17
P,X	BARTHEL J ET AL: "A new class of electrochemically and thermally stable lithium salts for lithium battery electrolytes. II. Conductivity of lithium organoborates in dimethoxyethane and propylene carbonate" J. ELECTROCHEM. SOC. (JESOAN,00134651);96; VOL.143 (11); PP.3565-3571, UNIV. REGENSBURG;INST. THEOR. PHYS. CHEM.; REGENSBURG; D-93040; GERMANY (DE), XP002045785 see the whole document -----	1-17

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/04068

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9427335 A	24-11-94	DE 4316104 A AU 6794694 A DE 59401547 D EP 0698301 A US 5660947 A	17-11-94 12-12-94 20-02-97 28-02-96 26-08-97
EP 631340 A	28-12-94	JP 7065843 A US 5534370 A	10-03-95 09-07-96

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/04068

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C07F5/04 H01M10/08 C07F5/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 C07F H01M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 94 27335 A (WÜHR, MANFRED) 24. November 1994 siehe das ganze Dokument ---	1-17
X	BARTHEL J ET AL: "A new class of electrochemically and thermally stable lithium salts for lithium battery electrolytes. I. Synthesis and properties of lithium bis[1,2-benzenediolato(2-)-0,0']borate" J. ELECTROCHEM. SOC. (JESOA, 00134651); 95; VOL. 142 (8); PP. 2527-31, UNIVERSITAET REGENSBURG; INSTITUT THEORETISCHE PHYSIKALISCHE CHEMIE; REGENSBURG; D-93040; GERMANY (DE), XP002045783 siehe das ganze Dokument --- -/-	1-17

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
  - "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
  - "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
  - "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
  - "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche  7. November 1997	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts  14. 11. 97
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Beslier, L

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 119, no. 4, 26.Juli 1993 Columbus, Ohio, US; abstract no. 038393, HOTTA K ET AL: "Characteristics of the bulk made from silver-coated powders of bismuth system" XP002045786 siehe Zusammenfassung & FUNTAI OYOBI FUNMATSU YAKIN (FOFUA2,05328799);93; VOL.40 (2); PP.208-11, NIPPON INST. TECHNOL.;SAITAMA; 345; JAPAN (JP), ---	1-10
A	EP 0 631 340 A (HITACHI MAXELL LTD.) 28.Dezember 1994 siehe das ganze Dokument ---	1-10
P,X	BARTHEL J ET AL: "A new class of electrochemically and thermally stable lithium salts for lithium battery electrolytes. III. Synthesis and properties of some lithium organo borates" J. ELECTROCHEM. SOC. (JESOAN,00134651);96; VOL.143 (11); PP.3572-3575, UNIV. REGENSBURG;INST. THEOR. PHYS. CHEM.; REGENSBURG; D-93040; GERMANY (DE), XP002045784 siehe das ganze Dokument ---	1-17
P,X	BARTHEL J ET AL: "A new class of electrochemically and thermally stable lithium salts for lithium battery electrolytes. II. Conductivity of lithium organoborates in dimethoxyethane and propylene carbonate" J. ELECTROCHEM. SOC. (JESOAN,00134651);96; VOL.143 (11); PP.3565-3571, UNIV. REGENSBURG;INST. THEOR. PHYS. CHEM.; REGENSBURG; D-93040; GERMANY (DE), XP002045785 siehe das ganze Dokument -----	1-17

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/04068

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9427335 A	24-11-94	DE 4316104 A	17-11-94
		AU 6794694 A	12-12-94
		DE 59401547 D	20-02-97
		EP 0698301 A	28-02-96
		US 5660947 A	26-08-97
-----			
EP 631340 A	28-12-94	JP 7065843 A	10-03-95
		US 5534370 A	09-07-96
-----			